

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-068893

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C30B 29/22

(21)Application number : 2000-266028

(71)Applicant :

JAPAN SCIENCE &amp; TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 01.09.2000

(72)Inventor :

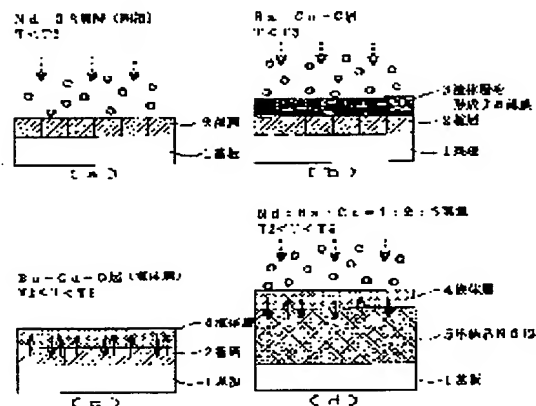
KOINUMA HIDEOMI  
KAWASAKI MASASHI  
MATSUMOTO YUJI

## (54) METHOD OF PRODUCING SINGLE CRYSTAL OXIDE THIN FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve the problem that the crystallinity of a single crystal oxide thin film obtained by the conventional three phase epitaxial(TPE) method developed by the present inventors is nearly equal to or slightly higher than that of a single crystal oxide thin film obtained by a PLD method and the film quality is insufficient because it has been impossible to bring a liquid phase and a vapor phase into an equilibrium state infinitely close to the thermal equilibrium state.

**SOLUTION:** The three phase epitaxial method comprises the steps of depositing, as a seed layer, an oxide thin film having the same composition as that of an oxide thin film to be formed on a substrate; depositing a thin film of a substance which melts and becomes a liquid and is able to melt the oxide film to be formed when the substrate is heated, on the seed layer; heating the substrate to form a liquid layer; depositing a depositing species of the oxide on the seed layer through this liquid layer to form a single crystal oxide thin film by a vapor phase method. In the step of depositing the single crystal oxide thin film by the vapor phase method, the partial oxygen pressure on the liquid layer is controlled to be 1.0 to 760 Torr.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-68893  
(P2002-68893A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 3 0 B 29/22

識別記号

5 0 1

F I

C 3 0 B 29/22

テームト(参考)

5 0 1 K 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-266028(P2000-266028)

(22)出願日 平成12年9月1日(2000.9.1)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 鯉沼 秀臣

東京都杉並区荻窪3-47-8

(72)発明者 川崎 雅司

神奈川県相模原市相模大野4-2-5-116

(72)発明者 松本 祐司

神奈川県横浜市青葉区青葉台1-6-1-101

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

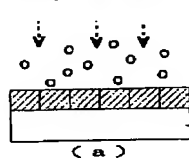
(54)【発明の名称】 単結晶酸化物薄膜の製造方法

(57)【要約】

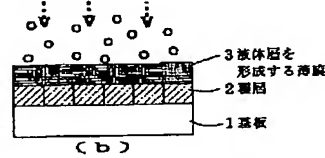
【課題】 本発明者等が開発したこれまでの三相エピタキシャル(TPE)法では、液相と気相が限り無く熱平衡に近い状態には到達できていなかったため、得られた単結晶酸化物薄膜はPLD法のそれと同程度かわずかに結晶性が向上する程度で膜質は十分ではなかった。

【構成】 成膜する酸化物薄膜と同じ組成の酸化物薄膜を基板上に種層として堆積する工程、基板を加熱することによって溶融して液体となり、成膜する酸化物を溶融できる物質からなる薄膜を種層上に堆積する工程、基板を加熱して液体層を形成する工程、この液体層を介して酸化物の堆積種を種層上に堆積して単結晶酸化物薄膜を気相法によって成膜する工程、とからなる三相エピタキシャル法において、単結晶酸化物薄膜を気相法によって成膜する工程における液体層上の酸素分圧を1.0～760 Torrとする。

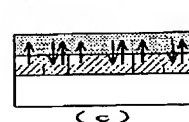
Nd123種層(固相)  
 $T < T_3$



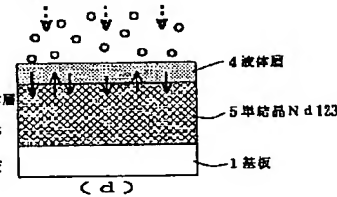
Ba-Cu-O層  
 $T < T_3$



Ba-Cu-O層(液体層)  
 $T_2 < T < T_3$



Nd:Ba:Cu=1:2:3蒸気  
 $T_2 < T < T_3$



# ・【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜する酸化物薄膜と同じ組成の酸化物薄膜を基板上に種層として堆積する工程、基板を加熱することによって熔融して液体となり、成膜する酸化物を溶融できる物質からなる薄膜を種層上に堆積する工程、基板を加熱して液体層を形成する工程、この液体層を介して酸化物の堆積種を種層上に堆積して単結晶酸化物薄膜を気相法によって成膜する工程、とからなる三相エピタキシャル法において、単結晶酸化物薄膜を気相法によって成膜する工程における液体層上の酸素分圧を 1.0 ～ 760 Torr とすることを特徴とする単結晶酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 2】 成膜チャンバー内全体を均一な酸素分圧とするか基板近傍に酸化ガスの流れを設けることによって基板近傍の酸素分圧を高めることを特徴とする請求項 1 記載の単結晶酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 3】 基板の加熱温度を液体層が蒸発しない温度とすることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の単結晶酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 4】 基板の加熱温度を種層および成膜する薄膜が壊れない温度とすることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の単結晶酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 5】 溶融して液体となる物質からなる薄膜の成分組成は、成膜する酸化物薄膜の成分からなる組成であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の単結晶酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 6】 溶融して液体となる物質からなる薄膜の成分組成は、液体層上の酸素分圧に応じた最も低い融点となる組成であることを特徴とする請求項 5 記載の単結晶酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 7】 溶融して液体となる物質からなる薄膜の成分組成は、Ba : Cu = 3 : 5 の比を持つ Ba-Cu-O 共晶組成であり、成膜する単結晶酸化物薄膜は、 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (ただし、Re は、Y, Nd または Pr, y は 0 ～ 1 である) からなる高温超伝導膜単結晶薄膜であることを特徴とする請求項 5 または 6 記載の単結晶酸化物薄膜の製造方法。

【請求項 8】 単結晶酸化物薄膜の平均結晶粒径が 20  $\mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 7 記載の単結晶酸化物薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、単結晶酸化物薄膜、特に、超伝導デバイスとして用いることのできる (Y, Nd または Pr)  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  系高温超伝導体薄膜の製造方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 スパッタリング法やパルスレーザー蒸着 (PLD : Pulsed Laser Deposition) 法等、非平衡プロセスである従来の PVD 法 (一般的には基板温度 60

0 ～ 850℃、酸素分圧 50 ～ 400 mTorr) により作製された多成分系酸化物薄膜には、膜の内部での欠陥や析出物の発生は避けられない。これらの欠陥や析出物は、トンネル接合やマイクロ波デバイス等の高温超伝導デバイス開発において大きな障害となる。

【0003】 これらの問題を解決する方法として、本発明者らは、平衡状態で薄膜を成長することのできる新しいエピタキシャル薄膜の成長方法である固相 (種層) - 液相 (種層上の液体層) - 気相 (堆積種のガス) からなる三相エピタキシャル (TPE : Tri-Phase Epitaxy) 法を提案し、単結晶レベルの  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  薄膜の作製に成功したことを報告した (Tri-Phase Epitaxy for singlecrystalline superconducting thin film, 99, Atomic scale surface and interface Dynamics, 3rd symposium Proceeding)。

### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ペロブスカイト酸化物は、高温超伝導や巨大磁気抵抗、誘電特性などに著しく優れた機能を有し、この酸化物機能性材料を用いた酸化物エレクトロニクスは、シリコンデバイスの後継の次世代の基幹技術となりうる。

【0005】 特に、高温超伝導体を用いたジョセフソン接合素子などのデバイス応用には、シリコン半導体に匹敵する良質な結晶性を有する超伝導体薄膜の作製が必要不可欠であった。しかし、従来法による酸化物薄膜作製方法は、気相から直接結晶化する方法であるため、反応は極めて非平衡的であり、結晶欠陥を一切持たない単結晶薄膜は得られなかった。

【0006】 本発明者は、上記の通り、新しいエピタキシャル薄膜の成長方法として上記の通り TPE 法を報告しているが、液相と気相が限り無く熱平衡に近い状態には到達できていなかったため、得られた単結晶酸化物薄膜は PLD 法のそれと同程度かわずかに結晶性が向上する程度で膜質は十分ではなかった。

### 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の TPE 法は、基板上に種層を堆積し、次いで成膜する酸化物薄膜の成分、例えば Ba-Cu-O 等、からなる酸化物薄膜層を種層上に堆積し、基板の加熱によって生成する Ba-Cu-O 等の溶融液体層を介して、基板上の種層上に堆積種を通常の気相エピタキシャル法を用いて堆積させて成膜する方法である。

【0008】 本発明者らは、この TPE 法の改良について鋭意研究を続けたところ、従来のパルスレーザー蒸着法で最適化された成膜チャンバー内の酸素分圧 200 mTorr、基板温度 800℃未満のような真空条件下では、用いる液体層の液相が不安定であることによって、液相と気相が限り無く熱平衡に近い状態を達成できていない問題があることが分かり、この問題が、成膜チャンバー内ひいては液体層上の酸素分圧に起因することが分

かった。

【0009】そこで、液体層上の酸素分圧を高くすることによって、この問題が解決でき、酸素分圧に応じて基板温度、液体層の組成などのプロセスパラメータを巧みに組み合わせることによってより優れた膜質が得られることを見出した。また、これにより、バルク単結晶と同様に平均結晶粒径が大きい結晶を得ることができるようになった。

【0010】すなわち、本発明は、成膜する酸化物薄膜と同じ組成の酸化物薄膜を基板上に種層として堆積する工程、基板を加熱することによって溶融して液体となり、成膜する酸化物を溶融できる物質からなる薄膜を種層上に堆積する工程、基板を加熱して液体層を形成する工程、この液体層を介して酸化物の堆積種を種層上に堆積して単結晶酸化物薄膜を気相法によって成膜する工程、とからなる三相エピタキシャル法において、単結晶酸化物薄膜を気相法によって成膜する工程における液体層上の酸素分圧を1.0～760 Torrとすることを特徴とする単結晶酸化物薄膜の製造方法である。

【0011】また、本発明は、成膜チャンパー内全体を均一な酸素分圧とするか基板近傍に酸化ガスの流れを設けることによって基板近傍の酸素分圧を高めることを特徴とする上記の単結晶酸化物薄膜の製造方法である。また、本発明は、基板の加熱温度を液体層が蒸発しない温度とすることを特徴とする上記の単結晶酸化物薄膜の製造方法である。また、本発明は、基板の加熱温度を種層および成膜する薄膜が壊れない温度とすることを特徴とする上記の単結晶酸化物薄膜の製造方法である。

【0012】また、本発明は、溶融して液体となる物質からなる薄膜の成分組成は、成膜する酸化物薄膜の成分からなる組成であることを特徴とする上記の単結晶酸化物薄膜の製造方法である。また、本発明は、溶融して液体となる物質からなる薄膜の成分組成は、液体層上の酸素分圧に応じた最も低い融点となる組成であることを特徴とする上記の単結晶酸化物薄膜の製造方法である。また、本発明は、溶融して液体となる物質からなる薄膜の成分組成は、Ba:Cu=3:5の比を持つBa-Cu-O共晶組成であり、成膜する単結晶酸化物薄膜は、 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ （ただし、Reは、Y、NdまたはPr、yは0～1である）からなる高温超伝導膜単結晶薄膜であることを特徴とする上記の単結晶酸化物薄膜の製造方法である。この場合、単結晶酸化物薄膜の平均結晶粒径が20  $\mu\text{m}$ 以上の単結晶酸化物薄膜を得ることができる。

【0013】以下に、三相エピタキシャル法の概要を図2に基づいて説明する。図2のaは、従来のバルク単結晶の成長法を示している。図2のbは、 $\text{NdO}_{1.5}-\text{BaO}-\text{CuO}$ 相図を示している。図2のaにおいて、A/B界面の温度はC/D界面の温度より高く、この温度差によって、NdはC/D界面において過飽和になり、

$\text{Nd}_{123}$  ( $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) 相の凝固が生じる。

【0014】結晶成長は、バルク単結晶の成長法においては、図2のbの相図において、AからB、C、Dへ進行する。TPE法によれば、A'からDへは $T_2$ （液体層を形成する薄膜がすべて液体になる温度）および $T_3$ （超伝導が壊れる温度、相図で422相が現れる温度）の範囲の一定の温度で進行する。両方法とも、CからDへは同じ凝固プロセスを経る。この相図において、200 mTorrの酸素分圧における $T_1$ と $T_2$ はそれぞれ650°Cと880°Cである。 $\text{BaCu}_2\text{O}_x$ 薄膜は、温度を $T_2$ 以上に上げると完全に溶融する。

【0015】しかし、従来のパルスレーザー蒸着法で最適化された酸素分圧200 mTorrのような真空条件下では液相が不安定であることによって、気相と液相の限り無く熱平衡に近い状態を達成できない。この理由は、次のように考えられる。一般に、物質の沸点や融点が環境の圧力に依存し、圧力が低くなるほど融点や沸点は低くなることが知られている。さらには、圧力が低い状態では、固体から液体ではなく、固体から直接気体になる昇華過程が生じる。200 mTorrのような低い圧力下では、液体層を形成するための酸化物薄膜が融解する前に気体への昇華プロセスが起こってしまい、液体とはならない。

【0016】また、液体層の物質量が保存されず、安定した成膜を行えないことになる。そのため、酸素分圧200 mTorr程度で堆積した単結晶薄膜は、極端な昇華過程が生じた場合、液体層を介さないで膜を堆積することになるので、本質的にPVD法と変わりがなく、膜質は改善されない。

【0017】液体層上の酸素分圧を1.0 Torrに上げると、液体層の昇華過程が起こらず、融点と沸点との間の温度範囲で液体として基板上に存在できるようになり、限り無く熱平衡に近い状態で目的とする酸化物薄膜の堆積が可能になる。基板の加熱温度は、液体層が蒸発しない温度とする。また、成膜目的の酸化物薄膜が壊れない温度とする。基板の加熱温度は、液体層上の酸素分圧に応じて、液体層が蒸発せず、酸化物薄膜が分解して壊れない最高温度に設定することが望ましい。これは、平衡に達するまでの時間は温度が高いほど短いので、より完全に平衡状態にするためには、堆積時間に比して、すみやかに平衡状態になる必要があるため、基板温度はできるだけ高く設定することが好ましいからである。

【0018】また、液体層を形成するための物質からなる薄膜は、基板温度を種層の薄膜および成膜する酸化物薄膜が熱によって分解して壊れない温度としたときに、液体層を維持できる組成でなければならない。そこで、液体層上の酸素分圧に応じて最も低い融点と見積もられる組成の物質を液体層として選択することが望ましい。この組成の物質には、成膜する酸化物薄膜中に析出ししないその他の元素を融点を下げる目的などで含有させても

よい。

#### 【0019】

【作用】ほとんどすべての単結晶は、何らかの液体を通して析出させ、結晶化させたものである。液体には、ある溶媒に結晶化させたい物質成分を溶かし込んだものと結晶化させたい物質成分それ自身が液体になっているものとがある。

【0020】超伝導酸化物のバルク単結晶（薄膜でない固体）の育成では、 $(Y, Nd \text{ または } Pr)Ba_2Cu_3O_{7-y}$  高温超伝導体の成分元素である  $Ba-Cu-O$  の液体と高温状態において熱力学的に相平衡にある状態を保ちながら結晶を育成する。ここで、相平衡とは、2つ以上の異なった物理的、化学的状态の間で、絶えず物質、エネルギーのやりとりを行いながらも、その正味の物質、エネルギーの移動がない、つり合った状態をいう。

【0021】しかし、2つの相の間（液体と結晶）には、絶えず、エネルギーや物質のやり取りのある、すなわち結晶が壊れたり、成長したりする可逆過程が存在するので、結晶の欠陥など結晶的に脆い部分は、選択的にそのやりとりの可逆過程に取り込まれ、欠陥部位が選択的に除去される。その結果、熱力学的に極めて安定な状態のみが達成された良質な欠陥のない単結晶が得られる。

【0022】一方、薄膜の育成では、通常の気相薄膜作成法を用いる限り、気相（薄膜成分の気体）と固体（基板上の薄膜）との不可逆的な過飽和状態を経由するので、原理的に前述のバルク単結晶のような良質な結晶は得られない。なぜならば、結晶が壊れたり、成長したりする可逆過程を可能にする液相と固体の相平衡が達成されていないからである。

【0023】しかし、本発明者らが開発した、予め基板上に液相を共存させながら気相から薄膜を堆積するTPE法によれば、堆積した酸化物が液相へ溶融することによって堆積と溶融が繰り返されるので、薄膜作成プロセスにおいても結晶が壊れたり、成長したりする可逆過程を可能にすることができる。液体層の液相に含まれる元素成分は、成膜目的の酸化物と同じ元素成分が望ましい。同じ元素成分であれば堆積した酸化物の中に取り込まれても問題がないが、他の元素の場合には、取り込まれて不純物となることがある。成膜目的の酸化物と共通な元素成分を含む酸化物であって、融点が低いものほど、TPE法の液体層として好適に用いることができる。この方法で成膜することによって、バルク単結晶なみの結晶性のよい薄膜結晶を得ることが可能になる。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】本発明の方法において用いる三相エピタキシャル法の基本的工程を  $NdBa_2Cu_3O_7$  薄膜の製造を具体例として図1に基づいて説明する。薄膜の堆積法は、種層の堆積、液体層の堆積、目的とする

成膜層の堆積とも共通して、通常のPLD法、スパッタリング法、MBE法、MOCVD法などを適用できるが、以下には、PLD法を用いる場合について詳述する。

【0025】PLD法に用いる成膜装置としては、各種の構造のものが知られており、本発明の方法において適宜使用できる。成膜装置は、真空中に引くことのできるチャンバーの内部に単結晶基板を保持して、基板をその裏面側のヒータによって加熱する。チャンバー内にターゲットを置き、チャンバーの外のKrFレーザによってターゲットを照射しターゲットの表面を蒸発させる。ターゲットの蒸気は基板まで到達し加熱された基板の種層に液体層を介して堆積する。チャンバーは酸素ガスの入り口が設けられており、チャンバー内の酸素分圧を調整できるようにになっている。PLD法では、一般に、蒸着と同時に  $O_2$ 、 $O_3$  などの酸化ガスをチャンバー内に導入して成膜を酸化させることができる。

【0026】このような装置の具体例は、例えば、特開平7-267791号公報、特開平5-43390号公報に開示されている。前者は、チャンバー内の上方に基板を、下方に基板と対向させてターゲットを置き、基板の近くに酸素ガス導入口を設けた例である。後者は、酸化ガスが基板近傍を平行に流れるようにしたものである。

【0027】基板1としては、 $SrTiO_3$  (100)、 $LaAlO_3$  (001)、 $MgO$  (001)、 $NdGaO_3$  (001)、 $Y_2O_3$ 、 $YBa_2Cu_3O_7$ 、 $YSZ$  などを使用する。基板とターゲット間の距離は、本発明の方法においては従来の4cmから2cmに短くすることができ、成膜速度の最適化を図ることができる。

【0028】種層および成膜層の堆積にはターゲットとして123型銅酸化物多結晶体を使用する。また、液体層を形成するための酸化物薄膜の成分組成は、 $Ba-Cu-O$  の成分組成とする。この成分組成において、液体層上の酸素分圧1 Torr の場合一番融点が低いと考えられる組成は  $Ba:Cu=3:5$  であり、ターゲットとしてはこの組成比の混合粉末焼結体を用いることが好ましい。

【0029】まず、第1工程(a)として、 $Nd:Ba:Cu=1:2:3$  の蒸気から作成する目的の薄膜と同じ組成の酸化物薄膜である  $Nd123$  からなる種層2を基板1上に堆積する。

【0030】第2工程(b)として、第1工程(a)と同じチャンバーにおいて、外部から遠隔操作でステッピングモータでターゲットホルダーを回転させて  $Ba:Cu=3:5$  の混合粉末焼結体ターゲットを選択して、種層2上に液体層を形成する薄膜3を堆積する。

【0031】第3工程(c)として、第1工程(a)、第2工程(b)と同じチャンバーにおいて、基板温度  $T$  を  $T_2$  (液体層を形成する薄膜がすべて液体になる温

度)以上に上昇させる。基板温度 $T$ の上限は、種層の薄膜が壊れずに液体層が蒸発しない温度とする。これにより、第2工程(b)で基板1上に堆積した液体層を形成する薄膜3を加熱溶解して液体層4を形成する。なお、第2工程で基板の加熱温度 $T$ を $T_2$ 以上とした場合は、第3工程でそのままの基板温度 $T$ を維持してもよい。

【0032】第4工程(d)として、第1工程(a)と同じターゲット材料を用いて $Nd : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ の蒸気から目的の酸化物の気相堆積種を液体層4を介して種層2上に堆積して単結晶酸化物薄膜5を形成する。

【0033】酸素分圧は $1.0 \sim 760 \text{ Torr}$ とする。 $1.0 \text{ Torr}$ より低いと液相が不安定となり限り無く熱平衡に近い状態は達成されない。また、 $760 \text{ Torr}$ (大気圧)まで問題はないが、(1)圧力を上げると基板から雰囲気ガスへの熱伝導により、基板温度 $T$ が上がらなくなる、(2)圧力が高いと、レーザーによってターゲットから気化蒸発(アブレート)した薄膜成分が十分に基板に到達しない、などの装置の問題を伴うので(1)の問題については、基板の加熱用のヒータをより強力なものにする、(2)の問題については、基板とターゲット間の距離を短くする等の対応が必要になる。より好ましい酸素分圧は、上記の装置の問題を考慮すれば、 $1.0 \sim 10 \text{ Torr}$ である。

【0034】基板の上限の加熱温度 $T$ は、種層の膜および成膜する薄膜が分解して壊れない、または液体層が蒸発してしまうことのない温度でなければならない。酸素分圧が高いほど分解温度も液体層の気化する温度も高くなり、例えば、 $YBCO$ は大気圧では約 $1000^\circ\text{C}$ で分解する。薄膜作成時の酸素分圧に応じた超伝導体が壊れないギリギリの高い基板温度 $T$ は $1.0 \text{ Torr}$ で $800^\circ\text{C}$ である。

【0035】以上、 $Ba-Cu-O$ の液体層を用いて、 $NdBa_2Cu_3O_7$ 薄膜を成膜する場合について詳述したが、例えば、 $Na-B-O$ 系でも融点は、 $900^\circ\text{C}$ 前後と低く、例えば、 $Nd-YAG$ レーザーの第2高調波の $\beta-BaB_2O_4$ ( $BBO$ )では、予め種層として $BBO$ を堆積し、そこに、 $Na-B-O$ からなる $900^\circ\text{C}$ 前後で溶解する液体を堆積し、その液体層を通して新たに $BBO$ 組成を持つフラックスを供給することで良質な $BBO$ 薄膜を得ることが原理的に可能となる。

【0036】このように、ある特定の成分を含む酸化物で融点が低いものは基本的に本発明の方法において液体層として用いることができ、液体相に含まれる元素成分を共通に含んだ酸化物薄膜の成膜を上述の実施形態と同様に行うことができ、バルク単結晶なみの酸化物薄膜結晶を得ることができる。

【0037】

【実施例】実施例1

本発明の方法によって $NdBa_2Cu_3O_7$ 超伝導薄膜

を通常のパルスレーザー蒸着装置を用いて製造した実施例について説明する。基板としては、 $SrTiO_3$ ( $100$ )を用いた。種層および成膜層の堆積の際のターゲットとしては、成膜目的の超伝導酸化物と同じ組成、構造をもつ結晶焼結体を用いた。これは、 $RE_2O_3$ 、 $BaF_2$ または $BaCO_3$ 、 $CuO$ の粉末を目的の組成どおりに調合し、通常の電気炉中、 $1000^\circ\text{C}$ 以上で加熱して得られたものである。

【0038】また、液体層を形成するための酸化物薄膜の堆積の際のターゲットとしては $Ba : Cu = 3 : 5$ となる組成比の混合粉末焼結体を用いた。これは、 $Ba : Cu = 3 : 5$ となるように、例えば、 $BaF_2$ または $BaCO_3$ と $CuO$ の粉末を調合し、通常の電気炉中、 $1000^\circ\text{C}$ 以上で加熱して得られたものである。

【0039】基板温度 $T$ は全工程で $800^\circ\text{C}$ に維持した。この温度 $T$ は、液体層を形成する薄膜が全て液体になる温度 $T_2$ 以上で、超伝導体が壊れる温度 $T_3$ 以下、または液体層が蒸発しない温度の範囲でできるだけ高い温度である。

【0040】第1の工程(種層の堆積)の条件は下記のとおりとした。

種層の厚み： $100 \text{ \AA}$ (堆積速度 $50 \text{ \AA/分}$ 、堆積時間2分)

基板温度： $800^\circ\text{C}$

酸素分圧： $1 \text{ Torr}$

KrFエキシマレーザー：出力 $120 \text{ mV}$ 、周波数 $4 \text{ Hz}$

【0041】第2の工程(液体層を形成する薄膜の堆積)の条件は下記のとおりとした。堆積した $Ba-Cu-O$ 薄膜の成分組成は、 $Ba : Cu = 3 : 5$ の比であった。

薄膜の厚み： $600 \text{ \AA}$ (堆積速度 $100 \text{ \AA/分}$ 、堆積時間6分)

基板温度： $800^\circ\text{C}$

酸素分圧： $1 \text{ Torr}$

KrFエキシマレーザー：出力 $120 \text{ mV}$ 、周波数 $8 \text{ Hz}$

【0042】第3の工程(液体層の形成)として、第2工程の後で基板の温度を $800^\circ\text{C}$ に維持したまま $Ba-Cu-O$ 薄膜を完全に溶解し、30分以上加熱放置して種層と液体層をなじませた。

【0043】引き続き第4工程として、 $0.028 \text{ nm}$ /パルスの割合で $Nd123$ 種を液体層の上から供給し、 $Nd123$ 種層上に酸化物薄膜を下記の条件で形成した。気相から供給した $Nd$ 膜の前駆体(アブレーションフラグメント)は液体層に溶けて、過飽和状態を経て、 $Nd123$ 種層上に薄膜として堆積した。

単結晶酸化物薄膜の厚み： $6000 \text{ \AA}$ (堆積速度 $100 \text{ \AA/分}$ 、堆積時間60分)

基板温度： $800^\circ\text{C}$

酸素分圧： $1 \text{ Torr}$

KrFエキシマレーザー：出力 $120 \text{ mV}$ 、周波数 $8 \text{ Hz}$

【0044】作成した薄膜について断面TEMにより構造分析を行った。図3は、従来のPLD法による薄膜、図4は、実施例1によって得られた薄膜の断面TEM像を示す写真である。従来のPLD法による薄膜ではスタッキングフォルト等の欠陥が縦横に走り、欠陥が各所に筋状に見えているのに対して、実施例1によって得られた薄膜は～十ミクロンに亘って結晶欠陥が見あたらない良質な単結晶であった。作成された $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜の結晶粒径は $20\mu\text{m}$ 以上で、最大 $60\mu\text{m}$ まで達するものであった。

【0045】また、超伝導性については、4端子法を用いた電気特性とSQUIDを用いた磁気特性について調べた。その結果、M-H曲線において閉曲線の面積に基づく $J_c$ （超伝導電流密度）が小さかった。この $J_c$ の値が小さいことは、超伝導体中の結晶欠陥が少ないことを意味しており、バルク単結晶のそれに匹敵していた。図5に示すように、M-T曲線では、超伝導転移温度に幅があるのは、結晶性が良いために通常の酸素処理では、酸素が十分に入らないために、酸素組成の不均一によるものである。

【0046】さらに、AFMによる表面モロロジー観察では、得られた薄膜に付着している液体層膜をエッチングで除去した薄膜では、図6に示すように、単位格子のc軸高さに相当するステップ／テラス構造が見事に現れており、原子レベルで平坦な高さが単位格子分の約1.1nmのステップが観察された。

#### 【0047】実施例2

基板として $\text{MgO}$ （001）を用いた以外は実施例1と同様に $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜を成膜した。図7にSQUIDデータによるM-T曲線を示す。また、図8に抵抗率の温度依存性を示す。実施例2によって得られた薄膜も超伝導膜であることが明らかである。実施例2の場合、基板として $\text{SrTiO}_3$ （100）を用いた実施例1に比べて、図7に示されるようにやや結晶性が劣る分、酸素が取り込まれやすく、超伝導転移温度幅はよりシャープである。

#### 【0048】比較例1

第3工程までは実施例1と同一の条件とし、第4工程において基板温度を $850^\circ\text{C}$ 、酸素分圧を $200\text{mTorr}$ とし、実施例1と同様に $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜を堆積した。実施例1と同様に構造解析、特性調査を行った。その結果、得られた薄膜は従来のPLD法による薄膜と比べてわずかに結晶性が向上した程度であった。

#### 【0049】

【発明の効果】本発明の方法は、超伝導デバイスとして用いることのできる（Y、NdまたはPr） $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系高温超伝導体薄膜の実用的作製を可能にしたものであり、本発明により得られた高品質な超伝導酸化物薄膜を用いることによって、従来法では困難であったジョセフソントンネル接合などの高温超伝導デバイスの著しい特性の向上が可能となる。また、本発明の方法は、高温超伝導体に限らず、その他の酸化物、半導体などの材料の完全単結晶薄膜化にも幅広く適用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法において用いる三相エピタキシャル法の基本的工程を示す概略図である。

【図2】図2のaは、従来のバルク単結晶成長法の概念図である。図2のbは、 $\text{NdO}_{1.5}-\text{BaO}-\text{CuO}$ の相図である。

【図3】図3は、従来のPLD法によって得られた薄膜の断面TEM像を示す図面代用写真である。

【図4】図4は、実施例1によって得られた薄膜の断面TEM像を示す図面代用写真である。

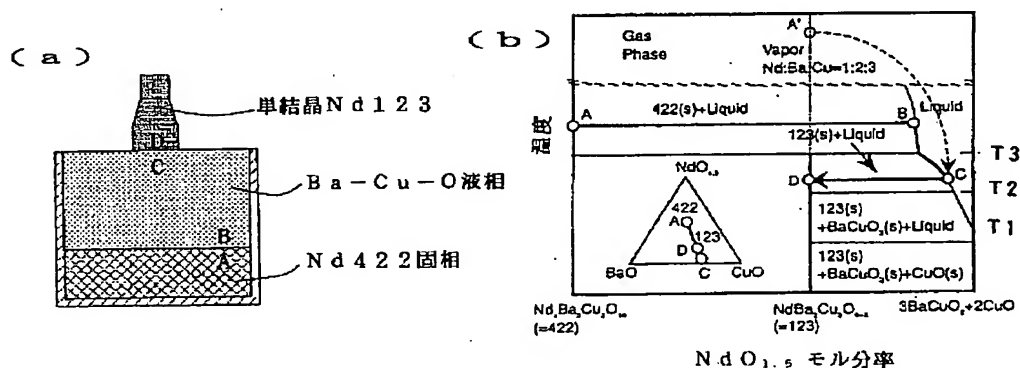
【図5】図5は、実施例1によって得られた薄膜のSQUIDデータによるM-T曲線を示すグラフである。

【図6】図6は、実施例1によって得られた薄膜のAFMによるステップ／テラス構造を示す図面代用写真である。

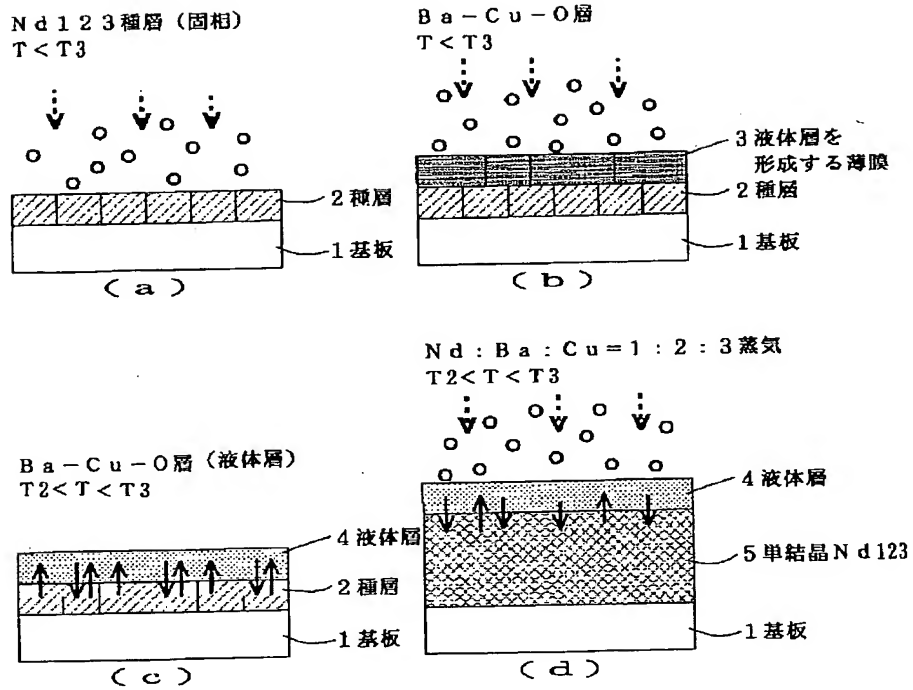
【図7】図7は、実施例2によって得られた薄膜のSQUIDデータによるM-T曲線を示すグラフである。

【図8】図8は、実施例2によって得られた薄膜の抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

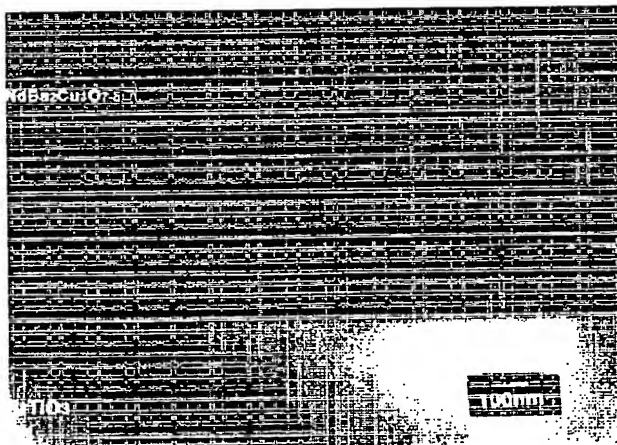
【図2】



【図1】

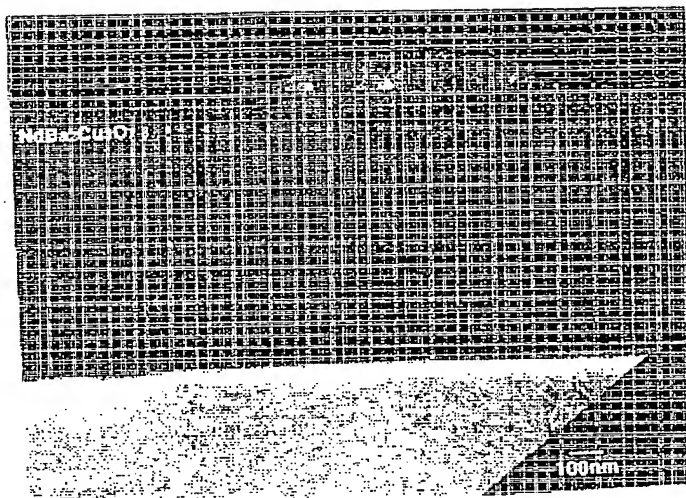


【図3】

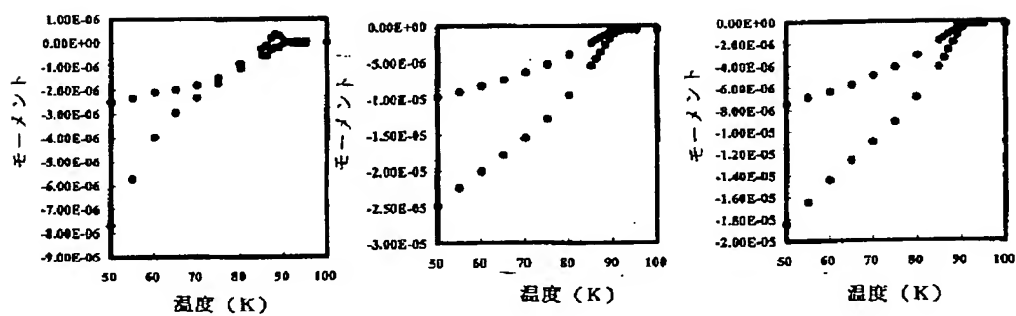




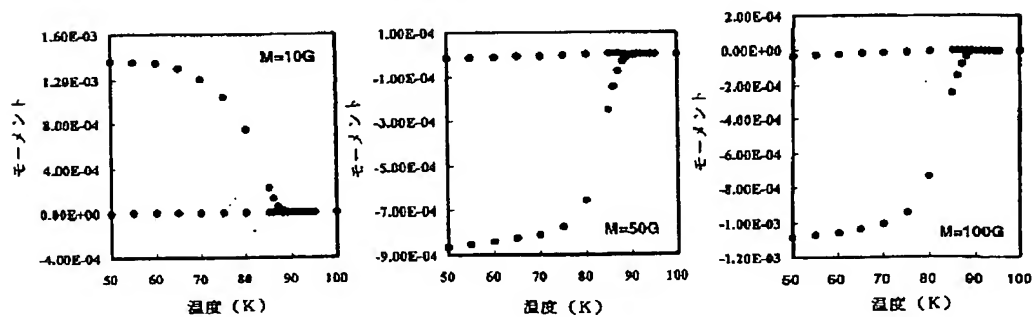
【図4】



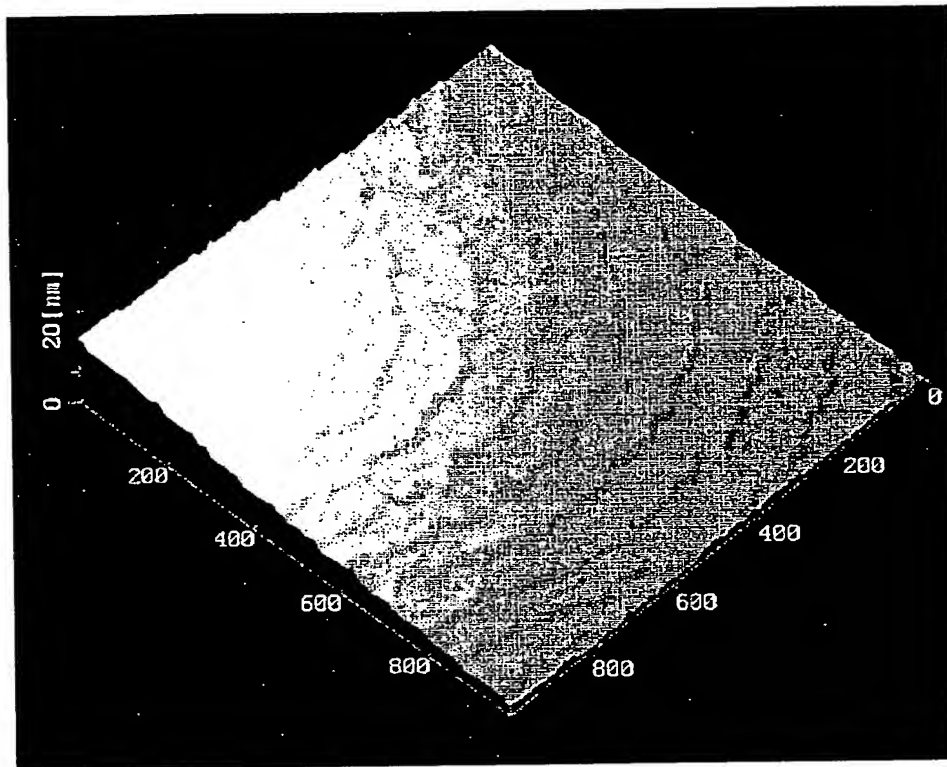
【図5】



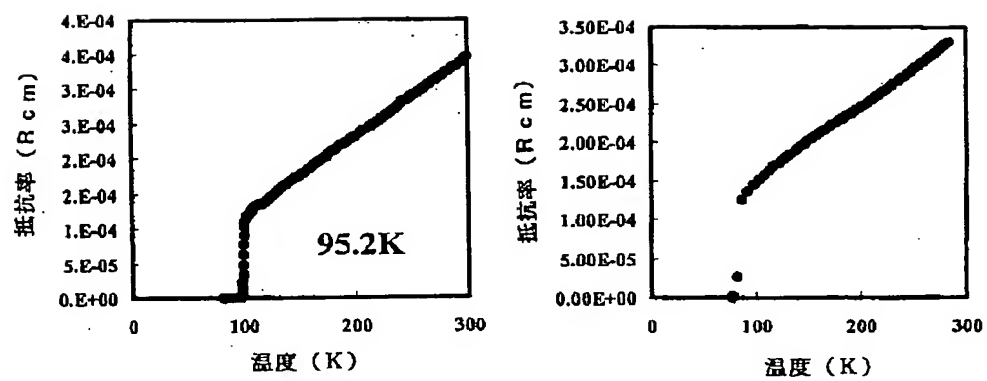
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA03 BC53 CA03 DB01 EA07  
EF01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**